

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002221

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-092645
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

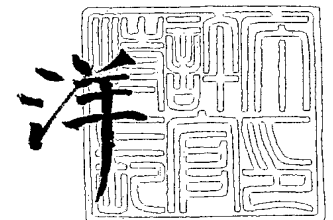
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 9 2 6 4 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 2 6 4 5]

出 願 人 株式会社日鉱マテリアルズ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TU160326A2
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 14/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 中村 祐一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 久野 晃
【特許出願人】
 【識別番号】 591007860
 【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】
 【識別番号】 100093296
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小越 勇
 【電話番号】 0357771662
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 064194
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9907962

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

鑄造時の初晶をベースとしたC o リッチ相からなる島状の圧延組織を備えていることを特徴とするC o -C r -P t -B系合金スパッタリングターゲット。

【請求項 2】

島状の圧延組織が平均寸法200 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載のC o -C r -P t -B系合金スパッタリングターゲット。

【請求項 3】

初晶をベースとしたC o リッチ相からなる島状の組織間に、凝固時の共晶組織をベースとしたC o リッチ相とBリッチ相の島状組織を備えていることを特徴とする請求項1又は2記載のC o -C r -P t -B系合金スパッタリングターゲット。

【請求項 4】

C o リッチ相内の結晶の平均結晶粒径が50 μ m以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のC o -C r -P t -B系合金スパッタリングターゲット。

【請求項 5】

熱間圧延組織を備えていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のC o -C r -P t -B系合金スパッタリングターゲット。

【請求項 6】

熱間圧延率が15～40%であることを特徴とする請求項5記載のC o -C r -P t -B系合金スパッタリングターゲット。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Co-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット

【技術分野】

【0001】

本発明は、鑄造時の偏析や残留応力の少ない、均一微細な圧延組織を有するCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、Co-Cr-Pt-B系合金は、ハードディスクの磁性膜を形成するためのスパッタリングターゲットとして使用されている。

スパッタリング法によって膜を形成するには、通常正の電極と負の電極とからなるターゲットとを対向させ、不活性ガス雰囲気下でこれらの基板とターゲットの間に高電圧を印加して電場を発生させて行われる。

上記高電圧の印加により、電離した電子と不活性ガスが衝突してプラズマが形成され、このプラズマ中の陽イオンがターゲット（負の電極）表面に衝突してターゲットの構成原子が叩き出され、この飛び出した原子が対向する基板表面に付着して膜が形成されるという原理を用いたものである。

このようなスパッタリング法には高周波スパッタリング（RF）法、マグネトロンスパッタリング法、DC（直流）スパッタリング法などがあり、ターゲット材料や膜形成の条件に応じて適宜使用されている。

【0003】

一般に、スパッタリングターゲットを製造する場合には、均一微細な組織を有し、内部にボア等の欠陥がないことが要求される。ターゲットの組織が不均一で欠陥が多い場合には、スパッタリング成膜にこの欠陥等が反映され、均一な膜が形成されず、性能に劣る膜となるからである。また、スパッタ膜を形成する際にパーティクルの発生が多くなるという問題も発生する。

さらに、スパッタリングにより形成される薄膜媒体の保磁力の値とバラツキは、使用するターゲットに起因して変るという問題がある。

このため、ターゲット材料を溶解鑄造した後、圧延加工等を行って、均一かつ緻密な加工組織にしようとするのが行われている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

しかし、Co-Cr-Pt-B系合金の鑄造品は、凝固時の冷却速度の不均一性に起因する偏析や残留応力があるという問題があった。偏析や残留応力は、スパッタ成膜の不均一性や欠陥を発生させるので、極力除去することが必要である。

鑄造条件の厳密な制御により、このような偏析や残留応力を抑制することも可能であるが、いったん発生した偏析や残留応力は、その後に除去することが必要である。

【特許文献1】 特開 2002-69625号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、鑄造時の偏析や残留応力の少ない、均一微細な圧延組織を有するCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットに関し、該ターゲットを安定して、かつ低コストで製造できるようにするとともに、パーティクルの発生を防止又は抑制し、成膜の製品歩留りを上げることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、Co-Cr-Pt-B系合金を圧延し、微細かつ均一な圧延組織を得、これによって品質の良好な膜を形成でき、かつ製造歩留りを著しく向上できるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、1) 鑄造時の初晶をベースとしたCoリッチ相からなる島

状の圧延組織を備えていることを特徴とする Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲット、2) 島状の圧延組織が平均寸法 $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする 1 記載の Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲットを提供する。

【0007】

本発明は、また 3) 初晶をベースとした Co リッチ相からなる島状の組織間に、凝固時の共晶組織をベースとした Co リッチ相と B リッチ相の島状組織を備えていることを特徴とする 1 又は 2 記載の Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲット、4) Co リッチ相内の結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする 1～3 のいずれかに記載の Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲット、5) 熱間圧延組織を備えていることを特徴とする 1～4 のいずれかに記載の Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲット、6) 熱間圧延率が 15～40% であることを特徴とする 5 記載の Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲットを提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、Co-Cr-Pt-B 系合金の鑄造インゴットを、適度な圧延を実施することにより、スパッタリングターゲット内部の偏析及び内部応力を減少させ、微細かつ均一な圧延組織を得、これによって品質の良好な膜を形成でき、かつ製造歩留りを著しく向上できるという優れた効果を有する。

また、この圧延により均一微細な組織を有し、内部欠陥が減少することから、スパッタ膜を形成する際にパーティクルの発生も著しく減少するという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本件発明の Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲットの主な材料として、Cr: 1～40at%、Pt: 1～30at%、B: 10～25at%、残部 Co からなる Co-Cr-Pt-B 合金、Cr: 1～40at%、Pt: 1～30at%、B: 9～25at%、Cu: 1～10at%、B+Cu: 10～26at%、残部 Co からなる Co-Cr-Pt-B-Cu 合金、Cr: 1～40at%、Pt: 1～30at%、B: 1～25at%、Ta: 1～10at%、B+Ta: 3～26at%、残部 Co からなる Co-Cr-Pt-B-Ta 合金等挙げることができる。

これらの材料は、ハードディスクの磁性膜を形成するためのスパッタリングターゲットとして有用である。

【0010】

本発明の Co-Cr-Pt-B 系合金スパッタリングターゲットは、鑄造時の初晶をベースとした Co リッチ相からなるデンドライト組織を備えている。鑄造組織は、デンドライトの枝の直径が $100\mu\text{m}$ 以下の均一微細な鑄造組織を備えていることが望ましい。また、鑄造に際しては、モールド内での湯の暴れを防止し、介在物又は気泡等の巻き込みを少なくすることが望ましい。

圧延組織は、圧延により鑄造時のデンドライト組織は破壊され、やや圧延方向に延びた島状の組織となり、平均粒径 $200\mu\text{m}$ 以下となる。この島状組織の Co リッチ相に隣接して B リッチ相が存在する。すなわち、鑄造時の初晶をベースとした Co リッチ相からなる島状の組織間に、凝固時の共晶組織をベースとした Co リッチ相と B リッチ相の島状組織を備えるが、この島状組織も圧延により同様に、やや圧延方向に延びた相に形成される。

。

【0011】

Co-Cr-Pt-B 系合金は硬く脆い材料なので熱間圧延と熱処理を繰返して所定の圧延を行う。熱間圧延率は 15～40% とするのが望ましい。

熱間圧延率 15% 未満では、鑄造組織であるデンドライト組織が破壊されず、偏析及び残留応力が十分に除去できない。

また、熱間圧延率が 40% を超えると、熱間での圧延と熱処理の繰返しにより、初晶の Co リッチ相と共晶部に微細に分散していた Co リッチ相が結合していく形で粗大化し、

かつ圧延による変形に起因した組織となっていく。また、これと並行して、凝固時の共晶領域に微細に分散していたBリッチ相も近隣と結合していく形で粗大化する。

【0012】

本来、Cオリッチ相とBリッチ相でのスパッタ率の差が、均一な成膜に悪影響を及ぼすので、このような粗大化は避けなければならない。Cオリッチ相とBリッチ相を微細な組織に維持すること、すなわちCオリッチ相とBリッチ相の大きさは、 casting時が最も微細であるが、前記の通り、凝固時の冷却速度起因の偏析や残留応力を除去する必要がある、各相の粗大化が大きく進まない範囲の条件で行うことが重要である。このことから、熱間圧延率は40%以下とする必要がある。

【0013】

Cオリッチ相内の結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。微細組織は、パーティクルの発生を抑制し、成膜の製品歩留りを上げ、均一なスパッタ膜の形成に有効である。

さらに、10%以下の圧延又は鍛造等の冷間加工を行うことが可能である。これによってさらにターゲット材の磁気特性を制御することができる。

本発明のターゲットは、最大透磁率(μ_{max})が20以下のスパッタリングターゲットが得られる。

【実施例】

【0014】

以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

【0015】

(実施例1-5及び比較例1-2)

Cr:15at%、Pt:13at%、B:10at%、残部CoからなるCo-Cr-Pt-B合金原料を高周波(真空)溶解した。これを融点+100°Cの温度で銅製定盤上にコバルトで組んだモールドを使用して castingし、 $200\times 300\times 30\text{t}$ のインゴットを得た。

これを、表1に示す条件の加熱処理及び熱間圧延を実施した。比較例1は焼鈍のみで、熱間圧延を実施していないものである。それぞれのターゲットを用いた媒体の保磁力、保磁力の面内バラツキ、Cオリッチ相からなる島状の圧延組織の平均寸法を同様に、表1に示す。また、圧延組織の顕微鏡写真の代表例を図1-3に示す。

【0016】

【表 1】

	圧延率 (%)	加熱処理又は 焼鈍 (°C)	保磁力 (H c) Oe	保磁力の面 内バラツキ	島状組織 (μm)	組織 写真
比較 例 1	0	1100	3300	150	铸造デンド ライト組織	図 1
実施 例 1	17	1100	3293	63	50~ 100	—
実施 例 2	20	1100	3287	65	50~ 100	—
実施 例 3	25	1100	3290	68	50~ 100	—
実施 例 4	30	1100	3285	62	50~ 100	図 2
実施 例 5	35	1100	3282	58	50~ 100	—
比較 例 2	70	1100	3130	55	300~ 500	図 3

島状組織の寸法: コリッチ相からなる島状の圧延組織の寸法

保磁力の面内バラツキ: $\text{Max} - \text{Min}$ (最大と最小の差) (Hc) Oe

【0017】

表 1 に示すように、铸造ままの、比較例 1 はデンドライト組織であり、比較的微細な铸造組織を有している（図 1 参照）。しかし、媒体の保磁力の面内バラツキが $\pm 150 \text{ Oe}$ と大きく、スパッタリング時に均一成膜に影響を与える偏析及び残留応力に起因しているものと考えられる。

これに対し、実施例 1-5 は、コリッチ相からなる島状の圧延組織の寸法が $200 \mu\text{m}$ 以下の微細な圧延組織を有し（図 2 参照）、偏析及び残留応力を減少させた結果、媒体の保磁力 Hc の面内バラツキが 100 Oe 以下となり、良好なターゲットが得られる。

【0018】

一方、表 1 の比較例 2 に示す通り、圧延が本発明の範囲を越えると、コリッチ相からなる島状の圧延組織の寸法が $300 \sim 500 \mu\text{m}$ となり粗大化した。これは熱間での圧延と熱処理の繰返しにより、初晶のコリッチ相と共晶部に微細に分散していたコリッチ相が結合していく形で粗大化し、かつ圧延による変形に起因した組織となったものであり、また、これと並行して、凝固時の共晶領域に微細に分散していた B リッチ相も近隣と結合していく形で粗大化した。これは、熱間圧延率が 40% を超えると、粗大化が著しくなる。したがって、媒体の Hc の値が減少しているものと考えられる。

【0019】

コリッチ相と B リッチ相でのスパッタ率の差は、均一成膜に悪影響を及ぼすので、

このような粗大化は好ましくない。したがって、熱間圧延率を40%以下とする必要がある。

熱間圧延をわずかでも実施すると、偏析及び残留応力がそれなりに減少する効果はある。しかし、偏析及び残留応力が減少し、さらに保磁力 H_c の面内バラツキが1000e以下という効果が際立って出現するのは、熱間圧延率が15%なので、熱間圧延率を15%~40%とするのが望ましい。

スパッタリングにより形成される媒体の保磁力の値とバラツキは、使用するターゲットに大きく影響を受け変化し、偏析や残留応力が少なく、均一微細な圧延組織を有するCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットであることが極めて重要ある典型的な事例と言える。

【産業上の利用可能性】

【0020】

本発明は、Co-Cr-Pt-B系合金の鑄造インゴットを、適度な圧延を実施することにより、スパッタリングターゲット内部の偏析及び内部応力を減少させ、微細かつ均一な圧延組織を得、これによって品質の良好な膜を形成でき、かつ製造歩留りを著しく向上できるという優れた効果を有する。

また、このように均一微細な圧延組織を有し、内部欠陥が減少することから、スパッタ膜を形成する際にパーティクルの発生も著しく減少するという効果がある。電子部品薄膜形成用ターゲットとして優れた特性を有するCo-Cr-Pt-B系合金薄膜を得ることが可能であり、特にハードディスクの磁性膜に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】圧延を実施していない鑄造ままのインゴットから製作した比較例1のターゲットの顕微鏡写真である。

【図2】圧延率約30%の熱間圧延を施した実施例4のターゲットの顕微鏡写真である。

【図3】圧延率約70%の熱間圧延を施した比較例2のターゲットの顕微鏡写真である。

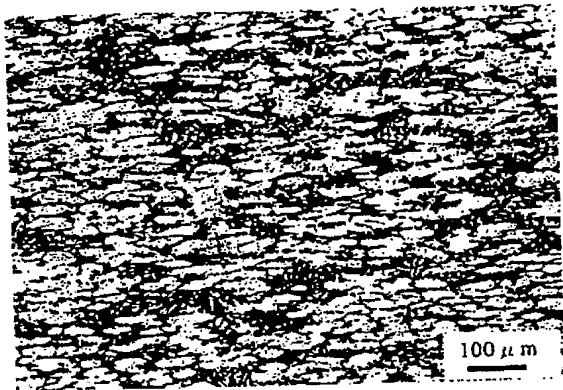
【書類名】図面

【図1】



総圧延率: 0%

【図2】



総圧延率: 約30%

【図3】



総圧延率: 約70%

【書類名】 要約書

【要約書】

【課題】 鋳造時の偏析や残留応力の少ない、均一微細な圧延組織を有するC o - C r - P t - B系合金スパッタリングターゲットに関し、該ターゲットを安定して、かつ低コストで製造できるようにするとともに、パーティクルの発生を防止又は抑制し、成膜の製品歩留りを上げることを目的とする。

【解決手段】 鋳造時の初晶をベースとしたC o リッチ相からなる島状の圧延組織を備えていることを特徴とするC o - C r - P t - B系合金スパッタリングターゲット。島状の圧延組織が平均寸法200 μ m以下である同C o - C r - P t - B系合金スパッタリングターゲット。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 9 2 6 4 5
受付番号	5 0 4 0 0 5 0 7 5 7 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 3 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 3月26日

特願 2 0 0 4 - 0 9 2 6 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 0 7 8 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ